




BROADBAND LIGHT-EMITTING POLYMERIC DIODES (PLED)**Publication number:** DE10059810**Publication date:** 2002-06-13**Inventor:** JANIETZ SILVIA (DE); WEDEL ARMIN (DE)**Applicant:** FRAUNHOFER GES FORSCHUNG (DE)**Classification:**

- international: C08G61/02; C08G61/12; H01L51/30; H01L51/50;
H01L51/40; C08G61/00; H01L51/05; H01L51/50; (IPC1-
7): H01L51/20; H01L51/30; H01L51/40

- european: H01L51/50E8; C08G61/02; C08G61/12;
H01L51/00M2B2; H01L51/00M2B4

Application number: DE20001059810 20001201**Priority number(s):** DE20001059810 20001201**Also published as:**

 WO0245185 (A3)
 WO0245185 (A2)
 EP1340271 (A0)

[Report a data error here](#)**Abstract of DE10059810**

The invention relates to a novel polymeric light-emitting diode (PLED) comprising: (i) a transparent electrode serving as an anode; (ii) a metal electrode serving as a cathode; (iii) an organic light-emitting two-layer system and, optionally; (iv) at least one hole transport layer, whereby the organic light-emitting two-layer system (iii) is comprised of a layer made of a red-emitting polymeric material and is comprised of a layer made of a blue-emitting electron-transporting polymeric material, with the provision that the layer made of the red-emitting material is located on the transparent anode or on one of the optionally available hole transport layers. The invention also relates to a method for producing said polymeric light-emitting diode (PLED).

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 **Offenlegungsschrift**
10 **DE 100 59 810 A 1**

51 Int. Cl.⁷:
H 01 L 51/20
H 01 L 51/30
H 01 L 51/40

21 Aktenzeichen: 100 59 810.2
22 Anmeldetag: 1. 12. 2000
43 Offenlegungstag: 13. 6. 2002

DE 100 59 810 A 1

- 71 Anmelder:
Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der
angewandten Forschung e.V., 80636 München, DE
- 74 Vertreter:
Patent- und Rechtsanwälte Kraus & Weisert, 80539
München
- 72 Erfinder:
Janietz, Silvia, Dr., 14532 Stahnsdorf, DE; Wedel,
Armin, Dr., 14513 Teltow, DE
- 56 Entgegenhaltungen:
DE 198 40 195 C1
US 61 27 693
US 59 55 209
M. Berggren et al.: "White light from electrolumi-
nescent diode made from poly
3(4-octylphenyl)-2,2-
biothiophen] and an oxadiazole derivative" in "J.

Appl. Phys." 76(1994)11, pp. 7530-7534;
H.F.M. Schoo and R.J.E. Demandt: "Materials for
Polymer-Light Emitting Diodes" in "Philips J.
Res." 51(1998)4, pp. 527-533;
A. Kraft et al.: "Electroluminescent Conjugated
Polymers--Seeing Polymers in a New Light" in
"Angew. Chem. Int. Ed." (1998)37, pp. 403-427;
M. Hamaguchi et al.: "Color-Variable Emission in
Multilayer Polymer Electroluminescent Devices
Containing Electron Blocking Layer" in "Jpn. J.
Appl. Phys." Vol. 35(1996), Part. 1, No. 9A,
pp. 4813-4818;
M. Hamaguchi et al.: "Color-variable electrolumi-
nescence from multilayer polymer films" in "Appl.
Phys. Lett." 69(1996)2, pp. 143-145;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

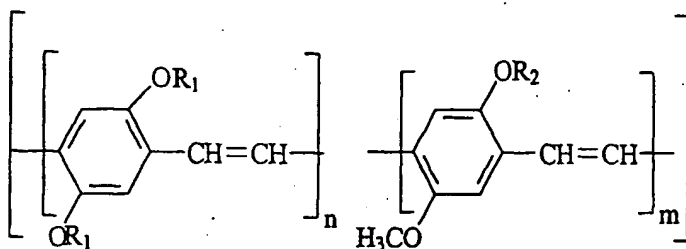
Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- 54 Breitbandig lichtemittierende polymere Dioden (PLED)
- 57 Beschrieben wird eine neue polymere lichtemittieren-
de Diode (PLED), umfassend
(i) eine transparente Elektrode als Anode,
(ii) eine Metallelektrode als Kathode,
(iii) ein organisches lichtemittierendes Zweischichtsys-
tem und gegebenenfalls
(iv) mindestens eine Lochtransportschicht,
wobei das organische lichtemittierende Zweischichtsys-
tem (iii) aus einer Schicht eines rot emittierenden poly-
meren Materials und einer Schicht eines blau emittieren-
den elektronentransportierenden polymeren Materials
besteht, mit der Maßgabe, daß sich die Schicht des rot
emittierenden Materials auf der transparenten Anode
oder einer der gegebenenfalls vorhandenen Lochtrans-
portschichten befindet,
sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

DE 100 59 810 A 1

- [0001] Die Erfindung betrifft neue polymere, breitbandig lichtemittierende Dioden, im weiteren als PLED bezeichnet, die weißes Licht aufgrund eines breiten Spektrums emittieren, sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung.
- 5 [0002] Tang und von Slyke waren die ersten, die LEDs auf Basis von organischen Materialien vorstellten (C. W. Tang, S. A. von Slyke; Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 913). Damit war es möglich, gegenüber den anorganischen Materialien die Lumineszenzausbeute zu erhöhen und LEDs herzustellen, die blaues Licht emittieren. Die organischen Multi- bzw. Einfachschichten bilden Sandwichstrukturen zwischen einer transparenten Indium-Zinnoxid-Anode (ITO) und einer Metallkathode mit kleiner Austrittsarbeit wie z. B. Mg, Al oder Ca. Mit dem Aufbau von Mehrschichtsystemen bestehend aus Elektronentransportschicht, Emitterschicht und Lochtransportschicht konnten die Lumineszenzausbeute und deren
- 10 Stabilität erhöht werden (A. Adachi, T. Tsutsui, S. Saito; Appl. Phys. Lett. 57 (1990) 531; Y. Hamada, C. Adachi, T. Tsutsui, S. Saito; Jpn. J. Appl. Phys. 31 (1992) 1812. Bei der Verwendung von Monomeren werden die Schichten durch spezielle und damit kastenintensive Aufdampftechniken realisiert. Der Einsatz von Polymeren ermöglicht einen vereinfachten Deviceaufbau.
- 15 [0003] Konjugierte Polymere, die Halbleitereigenschaften mit Bandabständen zwischen 3,5 und 1,0 eV aufweisen, wie genannte Poly(p-phenyl-vinyl) (PPV) oder Poly(p-phenyl) (PP), werden in dem Device-Aufbau von LEDs als Emitter und oder Lochtransportschichten eingesetzt. Dabei ist es notwendig, organolösliche Materialien zu synthetisieren, um diese Polymere entsprechend durch einfach handhabbare Prozesse wie z. B. Spin-Coating- oder Dipping-Prozesse als Schichten aufzubringen. Ein Syntheseweg ist die Herstellung von löslichen Präpolymeren, die durch einen anschließenden Pyrolyseschritt im Vakuum in die entsprechenden unlöslichen konjugierten Polymere umgewandelt werden. Intensive Forschungsarbeiten zum PPV wurden unter anderem von Friend et al. (A. B. Holmes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, P. L. Burn, R. H. Friend; Synthetic Metals 55-57 (1993) 4031, J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, R. H. Friend EP 0423 283 B1) sowie von Hörhold et al. (M. Helbig, H. H. Hörhold; Macromol. Chem 194 (1993) 1607; H. H. Hörhold et al. DE 195 05 416 A1) durchgeführt. Als besonders attraktiv erwiesen sich auch polymere und oligomere
- 20 Thiophene. Sie gestatten die gezielte Einstellung der Wellenlänge des zu emittierenden Lichts durch Variation der am Heterocyclen gebundenen Substituenten (M. Granström, M. Berggren, und O. Inganäs: Science 267 (1995) 1479; E. G. J. Staring et. Al.; Adv. Mater. 6 (1994) 934), wobei jedoch die Quanteneffizienz unbefriedigend ist.
- 25 [0004] Lichtemittierende polymere LEDs, welche in Abhängigkeit von der angelegten Spannung im blauen, grünen und auch nahen IR-Bereich emittieren, wurden realisiert, indem z. B. Blends von zwei oder drei organischen Materialien hergestellt und daraus ein Schichtsystem aufgebaut wurde. Die ersten Arbeiten auf diesem Gebiet sind zurückzuführen auf Yoshino (Jpn. J. Appl. Phys., 32 (1993) L921), welcher Poly(di-octyloxyphenylvinyl) mit Aluminiumhydroxychinolat (Alq₃) zusammen mischte und ein Device aufbaute, welches die Farbe beim Erhöhen der Einsatzspannung kontinuierlich von rot-orange nach gelb-grün änderte. Heeger (J. Elec. Mat., 20 (1991) 945) mischte Poly(2-cholesteroxy-5-hexyldimethylsilyl-1,4-phenyl-vinyl) (CSPPV) mit 2-(4-Biphenyl-5-(4-tert.-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol (PBD) und fertigte daraus ein Device. Er fand keinen Einfluß des PBDs auf die Form des Elektrolumineszenz-Spektrums. Inganäs (Appl. Phys. Lett. 68 (1996) 147) stellte PLEDs von Blends mit drei verschiedenen substituierten Polythiophen Derivaten und Polymethacrylat (PMMA) als Bindemittel vor, und realisierte eine weiße Emission bei einer sehr hohen Einsatzspannung von 20 V. In dem US-Patent 6 127 693 wird die Anwendung eines Blends, welcher aus einem rot emittierenden alkoxy-substituierten Poly(phenyl-vinyl) und einem blau emittierenden Poly(p-phenylvinyl) Copolymeren besteht und dessen Einsatz in einer organischen Leuchtdiode zu einer weißen Elektrolumineszenz führt, beschrieben.
- 30 [0005] Die Verwendung von Blends zur Herstellung von lichtemittierenden Dioden ist jedoch mit dem Nachteil behaftet, daß die eingesetzten Materialien untereinander mischbar sein müssen und keine Entmischungen (Phasentrennungen) auftreten dürfen. So können z. B. beim Einmischen von Monomeren in eine polymere Matrix Rekristallisationsprozesse auftreten, welche die Lebensdauer einer PLED begrenzen.
- 35 [0006] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, polymere lichtemittierende Dioden bereitzustellen, welche die vorgenannten Nachteile nicht aufweisen.
- 40 [0007] Gegenstand der Erfindung ist eine polymere lichtemittierende Diode (PLED), umfassend
- 50 (i) eine transparente Elektrode als Anode,
 (ii) eine Metallelektrode als Kathode,
 (iii) ein organisches lichtemittierendes Zweischichtsystem und gegebenenfalls
 (iv) mindestens eine Lochtransportschicht,
- 55 wobei das organische lichtemittierende Zweischichtsystem (iii) aus einer Schicht eines rot emittierenden polymeren Materials und einer Schicht eines blau emittierenden elektronentransportierenden polymeren Materials besteht, mit der Maßgabe, daß sich die Schicht des rot emittierenden Materials auf der transparenten Anode oder einer der gegebenenfalls vorhandenen Lochtransportschichten befindet.
- 60 [0008] Als Anoden werden vorzugsweise transparente Indium-Zinnoxid-Anoden (ITO) eingesetzt. Diese befinden sich zweckmäßigerweise auf einem Glassubstrat. Als Anode kann in der erfindungsgemäßen polymere lichtemittierenden Diode auch ein transparentes, flexibles, leitfähiges Trägermaterial, wie beispielsweise PET (Polyethylenterephthalat), verwendet werden.
- [0009] Zur Verringerung der Einsatzspannung wird zweckmäßigerweise zunächst eine löcherinjizierende Schicht auf der Basis von leitfähigen Polymeren, wie beispielsweise dotiertes Polyanilin oder BAYTRON®, auf das ITO aufgebracht und anschließend darauf das oben definierte Zweischichtsystem aufgebaut.
- 65 [0010] Die rot-orange emittierenden Polymeren werden durch Spin-coating oder cast-on-Techniken auf den vorgenannten Anodenmaterialien abgeschieden. In der erfindungsgemäßen PLED werden als rot-orange emittierende Polymere vorzugsweise organolösliche alkoxy-substituierte Copolymere auf der Basis von Poly(phenylvinyl)en, welche

an den Seitenketten reaktive Gruppen, wie z. B. Doppelbindungen, enthalten, verwendet.
 [0011] Diese Copolymeren weisen die allgemeine Formel 1 auf



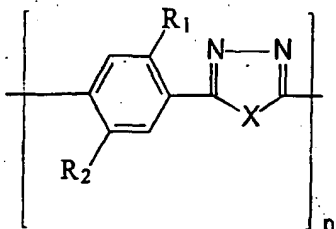
Formel 1

worin m für 50–97 mol% und n für 50–3 mol% stehen und R₁ für eine Alkylgruppe mit 3–20 Kohlenstoffatomen steht, die gegebenenfalls 1 bis 3 Doppelbindungen enthält und/oder endständige Si-Gruppen der Formel -Si(OR₁)₃ aufweist, worin R₁ eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeutet, und R₂ für eine Alkylgruppe mit 6–20 Kohlenstoffatomen steht.

[0012] Die vorgenannten Alkylreste können verzweigt und/oder unverzweigt sein.

[0013] Auf der aus den vorgenannten rot-orange emittierenden Polymeren hergestellten Schicht wird eine zweite Schicht eines blau emittierenden und gleichzeitig elektronentransportierenden Polymeren aufgebracht.

[0014] Solche Polymere sind beispielsweise aromatische Poly(1,3,4-heterodiazole)(PODX) der allgemeinen Formel 2

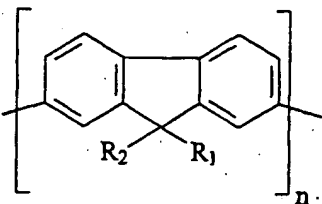


Formel 2

worin n für eine ganze Zahl von 10 bis 1000 steht und R₁ und R₂ gleich oder unterschiedlich sein können und jeweils für eine C₁-C₁₈-Alkyl-, C₁-C₁₈-Alkoxy-, Phenyl-, Phenoxy- oder Phenylthio-Gruppierung stehen und X für S, O oder N-Phenyl steht.

[0015] Solche Poly(1,3,4-heterodiazole) sind in der DE 198 40 195 C1 beschrieben.

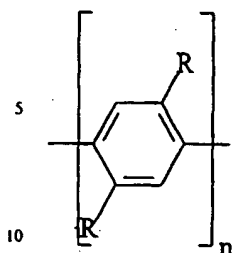
[0016] Weiterhin sind Polyfluorene der allgemeinen Formel 3 zu nennen,



Formel 3

die in dem US-Patent 5 708 130 beschrieben sind.

[0017] Neben den vorgenannten Poly(1,3,4-heterodiazolen) und Polyfluorenen können auch Poly(p-Phenylene) der Formel 4

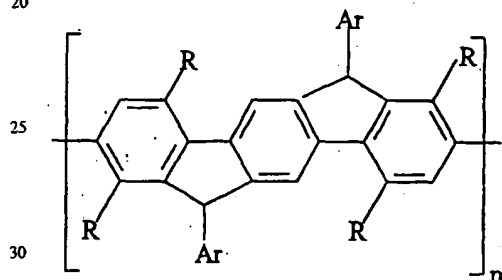


Formel 4

verwendet werden, die beispielsweise in Y. Yang, Q. Pei, A. J. Heeger, J. Appl. Phys. 79, 1996, 934 beschrieben sind.

[0018] Weiterhin können die in U. Scherf, K. Müllen, Macromolecules 25, 1992, 3546 beschriebenen Leiterpolymere eingesetzt werden.

[0019] Diese sind durch die folgende Formel 5



Formel 5

charakterisiert, worin Ar für einen Arylrest steht.

[0020] Die vorgenannten Polymere können durch Schichtprozesse, wie beispielsweise Spin-coating oder auch cast-on-Techniken, abgeschieden werden, wobei hier die Schichtdicken üblicherweise von 20 bis 200 nm reichen.

[0021] Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der voranstehend beschriebenen polymeren lichtemittierenden Dioden, welches die folgenden Stufen umfaßt:

- (a) Aufbringen einer Lösung eines rot emittierenden Polymeren auf eine transparente Anode mittels Spin-coating oder cast-on-Techniken in einer Dicke von 30 bis 200 nm,
- (b) Vernetzen der Polymerschicht mittels Temperaturbehandlung bei 180 bis 220°C oder Plasmabehandlung oder Bestrahlung mit UV-Licht mit einer Wellenlänge von 100 bis 300 nm,
- (c) Auftragen einer Lösung eines blau emittierenden Polymeren auf die gemäß Stufe (b) erhaltene Schicht durch Spin-coating oder cast-on-Techniken und anschließende Temperung zur Verdampfung des Lösungsmittels und
- (d) Aufbringen einer Metallelektrode auf das gemäß Stufen (b) und (c) erhaltene Zweischichtsystem.

[0022] Die elektroneninjizierende Elektrode bzw. Kathode besteht beispielsweise aus Ca, Mg, Al, In oder Mg/Ag.

[0023] Das erfindungsgemäße Verfahren kann im Einzelfall auf die jeweiligen Gegebenheiten, wie z. B. die Polymerviskosität, die optimale Schichtdicke des Polymers im Device und ähnliches, angepaßt werden.

[0024] Im allgemeinen wird so vorgegangen, daß aus einem oder mehreren der vorgenannten Polymeren der allgemeinen Formel 1 eine Lösung hergestellt wird. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Toluol, Chloroform, Chlorbenzol, Xylol und Gemische daraus. Die Konzentration der Polymerlösung beträgt 3 bis 25 mg/ml.

[0025] Hieraus resultieren Lösungen mit einer Konzentration von 0,25 bis 1 Gew.-%.

[0026] Vorzugsweise werden Lösungen mit einer Konzentration von 0,5 bis 0,75 Gew.-% eingesetzt.

[0027] In Abhängigkeit von der Löslichkeit der jeweils eingesetzten Polymeren kann es auch von Vorteil sein, die Lösungen, die an sich bei Raumtemperatur hergestellt werden, bei 50 bis 70°C so lange zu rühren, bis keine Feststoffe mehr sichtbar sind. Gegebenenfalls erweist sich auch eine Behandlung im Ultraschallbad zur vollständigen Lösung der Polymeren als zweckmäßig.

[0028] Die Polymerlösungen werden anschließend auf ein als Anode fungierendes Substrat aufgebracht. Vorzugsweise wird ein mit Indium/Zinnoxid beschichtetes Glassubstrat (sogenannte Balzers) verwendet. Zur Anpassung der Injektionsbarrieren wird vor dem Aufbringen der Polymerlösungen noch eine polymere Zwischenschicht (beispielsweise BAY-TRON®, Bayer AG) aufgebracht.

[0029] Die Polymerlösungen werden zweckmäßigerweise vor ihrer Verwendung gereinigt, üblicherweise mittels eines Spritzenfilters. Anschließend erfolgt die Auftragung auf das Substrat mittels der vorher erwähnten Auftragungstechni-

ken, wobei sich das Spin-coating als besonders zweckmäßig erweist.

[0030] Durch diese Technik kann die Schichtdicke im Bereich von 30 bis 200 nm variiert werden.

[0031] Anschließend erfolgt eine dreidimensionale Vernetzung der Polymerschicht mittels bekannter Methoden wie Temperung, Plasmabehandlung oder UV-Vernetzung. Hierdurch wird das Polymer unlöslich.

[0032] Die Temperung findet bei einer Temperatur von 180 bis 220°C über einen Zeitraum von etwa 4 Stunden statt. 5

[0033] Die Vernetzung mittels UV-Bestrahlung erfolgt bei einer Wellenlänge von 100 bis 300 nm.

[0034] Nach der Vernetzung kann problemlos die zweite polymere Schicht wiederum beispielsweise mittels Spin-coating aufgetragen werden. Hierbei geht man im Prinzip genauso vor wie bei der Herstellung der ersten Polymerschicht beschrieben.

[0035] Allerdings ist bei der Herstellung der zweiten Polymerschicht eine dreidimensionale Vernetzung nicht mehr erforderlich. Nach Aufbringen der Polymerlösung wird lediglich das Lösungsmittel verdampft, wobei sich die Temperatur nach dem Siedepunkt des zur Herstellung der Polymerlösung verwendeten Lösungsmittels bzw. Lösungsmittelgemischs richtet. 10

[0036] Nach Kontaktierung der Elektroden (beispielsweise ITO und Aluminium) und dem Anlegen einer negativen Spannung an die Kathode (Aluminiumelektrode) zeigen sich in Abhängigkeit von den eingesetzten Doppelschichtsystemen unterschiedliche Elektrolumineszenzspektren. 15

[0037] Mit dem vorgeschlagenen Zwischschichtaufbau der erfindungsgemäßen polymeren lichtemittierenden Diode – wobei das Zwischschichtsystem so in die Diode eingebaut ist, daß das rot emittierende Polymer (kleines Bandgap) auf die transparente Anode bzw. Lochtransportschicht aufgebracht wird und das Schichtsystem mit dem blau emittierenden Polymeren (großes Bandgap) und der Metallkathode vervollständigt wird – ist es möglich, nicht verträgliche Materialien miteinander in Kontakt zu bringen. Außerdem kann der blaue Emitter gleichzeitig als Elektronentransportschicht genutzt werden, so daß zusätzliche Schichten zur Verbesserung der Device-Eigenschaften, wie z. B. Einsatzspannung, nicht notwendig sind. 20

[0038] Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert. 25

Ausführungsbeispiele

1. Synthese der Ausgangsstoffe zur Herstellung der Alkenoxy- und Alkoxy-substituierten Poly(phenylvinyl)-Copolymeren 30

1.1 Synthese der 2,5-Alkenoxy-substituierten 1,4-Bis(Chlormethyl)benzole 30

2,5-(Diallyloxy)diethylterephthalat

[0039] 2,5-Dihydroxydiethylterephthalat (10 g; 0,04 mol) und Allyliodid (46,3 g; 0,275 mol) werden in 300 ml abs. Aceton gelöst. Nach der Zugabe von fein gepulvertem und frisch geglühtem K_2CO_3 (15 g; 0,11 mol) und 3 Spatelspitzen KJ wird 48 h unter Rückfluß und Stickstoff gekocht. Anschließend wird die Lösung möglichst heiß vom Kaliumcarbonat abfiltriert, die Lösung eingengt und das Rohprodukt über eine Kieselgelsäule (Essigsäureethylester/Hexan 1 : 1) filtriert. Nach dem erneuten Einengen wird ein weißer Feststoff erhalten, der anschließend durch Umkristallisieren aus Hexan gereinigt wurde. 35

Ausbeute: 10,51 g = 80%, Fp.: 44°C

EA: $C_{18}H_{22}O_6$ (334,4 g/mol)

berechnet: C 64,99%, H 6,63%, O 28,71%

gefunden: C 64,91%, H 6,63%

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7,45 (s, 2H, arom.); 6,09 (m, 2H, C-H=); 5,52 (d., 2H, $-CH_2=CH-$), 5,33 (d., 2H, $-CH_2=CH-$), 4,63 (d, d, 4H, (O- CH_2 -CH)); 4,42 (q, 4H, -O- CH_2 -CH₃), 1,45 (t, 6H, - CH_2 -CH₃) 40

2,5-(Dicitronellyloxy)diethylterephthalat

[0040] 2,5-Dihydroxydiethylterephthalat (3 g; 0,012 mol) und Citronellylbromid (25 g 0,114 mol) werden in 90 ml abs. Cyclohexanon gelöst. Nach der Zugabe von fein gepulvertem und frisch geglühtem K_2CO_3 (24,6 g; 0,18 mol) und 1 Spatelspitze KJ wird 8 h unter Rückfluß und Stickstoff gekocht. Anschließend wird die Lösung möglichst heiß vom Kaliumcarbonat abfiltriert, die Lösung eingengt und das Rohprodukt über eine Kieselgelsäule (Essigsäureethylester/Hexan 1 : 1) filtriert. Zurück bleibt ein gelbes Öl. 50

Ausbeute: 90%

EA: $C_{32}H_{50}O_6$ (530,3 g/mol) 55

berechnet: C 72,42%, H 9,50%, O 18,09%

gefunden: C 72,84%, H 10,23%,

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7,4 (s, 2H, arom.); 6,09 (m, 2H, C-H=); 5,52 (d., 2H, $-CH_2=CH-$), 5,33 (d., 2H, $-CH_2=CH-$), 4,63 (d, d, 4H, (O- CH_2 -CH)); 4,42 (q, 4H, -O- CH_2 -CH₃), 1,45 (t, 6H, - CH_2 -CH₃) 60

2,5-Bis(hydroxymethyl)-1,4-diallyloxy-benzol

[0041] $LiAlH_4$ (7,09 g; 0,187 mol) wird in zirka 90 ml abs. THF mit Argonüberlagerung vorgelegt und 2,5-(Diallyloxy)diethylterephthalat (12,5 g; 0,374 mol) gelöst in 60 ml THF über einen Tropftrichter bei einer Temperatur von -65°C langsam zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt und 15 h bei Raumtemperatur kräftig gerührt. Nach anschließenden 3 stündigen Rückflußkochen wird die Lösung abgekühlt und langsam zunächst mit wasserhaltigem THF, Wasser und 50% Schwefelsäure versetzt. Die Phasen werden durch Etherzugabe getrennt und die wäßrige 65

Phase mit Ether ausgeschüttelt. Die organischen Phasen nochmals mit Wasserrückgeschüttelt, getrocknet über Natriumsulfat und schließlich eingengt. Das erhaltene Rohprodukt wird in Essigsäureethylester umkristallisiert.

Ausbeute: 6,5 g = 69%

EA: $C_{14}H_{18}O_4$ (250,3 g/mol)

5 berechnet: C 67,20%, H 7,20%, O 25,57%

gefunden: C 67,41%, H 7,28%

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 6,9 (s, 2H, arom.); 6,09 (m, 2H, C-H=); 5,52 (d., 2H, $-CH_2=CH-$), 5,33 (d., 2H, $-CH_2=CH-$), 4,7 (s, 4H, (CH_2-OH)); 4,62 (d. d, 4H, $-O-CH_2-CH=$), 2,4 (s, 2H, OH)

10 2,5-Bis(hydroxymethyl)-1,4-dicitronellyloxy-benzol

[0042] $LiAlH_4$ (1,05 g, 28 mmol) wird in 34 ml abs. THF mit Argonüberlagerung vorgelegt und 2,5-(Dicitronellyl)diethylterephthalat (4,2 g; 7,9 mmol), gelöst in 6 ml abs. THF langsam bei Raumtemperatur zugetropft. Dabei wird die Reaktionsmischung kräftig gerührt und 6 h zum Rückfluß erhitzt. Anschließend wird noch über Nacht unter Argon weiterge-
 15 rührt. Nach dem Abkühlen wird vorsichtig überschüssiges $LiAlH_4$ durch wasserhaltige THF-Zugabe (50 : 50) zersetzt. Anschließend wird 50%ige Schwefelsäure zugegeben und 1 h nachgerührt. Die organische Lösung wird vom Feststoff abdekantiert und eingengt. Der Rückstand in Ethylacetat aufgenommen und mehrmals mit Wasser gewaschen. Nach Trocknung über Na_2SO_4 wird das Lösungsmittel abgezogen und das entstehende Öl am Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 3,2 g = 90,5%

20 EA.: $C_{28}H_{46}O_4$ (446,28 g/mol)

berechnet: C 75,35%, H 10,31%

gefunden: C 75,04%, H 10,66%

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 2,5 (s, 2H, O-H); 6,90 (s, 2H, ar-C-H); 5,15 (trip., 2H, $-CH=C$), 4,73 (s, 4H, CH_2OH); 4,05 (m, 4H, $-O-CH_2-$), 2,2-1,00 (m, 32H, $-CH_2-$, $-CH_3$)

25

2,5-Bis(Chlormethyl)-1,4-diallyloxy-benzol

[0043] 2,5-Bis(hydroxymethyl)-1,4-diallyl-benzol (2,22 g; 8,87 mmol) werden in 32 ml abs. Essigsäureethylester gelöst und auf 0°C abgekühlt. Dazu werden unter Rühren (2,1 g; 17,7 mmol) Thionylchlorid zugegeben und anschließend
 30 3 h bei 50°C gerührt. Der erkaltete Ansatz wird auf 100 ml Eiswasser gegossen und solange mit Wasser ausgeschüttelt bis die wäßrige Phase neutral ist. Die organische Phase wird über Na_2SO_3 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Das erhaltene Rohprodukt wird in n-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 1,85 g = 72%, Fp.: 79°C

EA: $C_{14}H_{16}Cl_2O_2$ (287,2 g/mol)

35 berechnet: C 58,55%, H 5,615%, O 11,13%, Cl 24,72%

gefunden: C 58,61%, H 5,90%

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 6,98 (s, 2H, arom.); 6,1 (m, 2H, C-H =); 5,52 (d., 2H, $-CH_2=CH-$), 5,33 (d., 2H, $-CH_2=CH-$), 4,7 (s, 4H, (CH_2-Cl)); 4,62 (d. d, 4H, $-O-CH_2-CH=$)

40

2,5-Bis(chlormethyl)-1,4-dicitronellyloxy-benzol

[0044] Unter Stickstoff wurde 2,5-Bis(hydroxymethyl)-1,4-dicitronellyl-benzol (3,2 g, 7,2 mmol) vorgelegt und Thionylchlorid (1 ml, 14,4 mmol) vorsichtig zugegeben. Der Ansatz rührte 3 h bei 50°C und anschließend noch über Nacht bei Raumtemperatur. Der Ansatz wurde vorsichtig am nächsten Tag auf Eiswasser gegossen und mit Ethylacetat extra-
 45 tiert und schließlich wurde die organische Phase noch neutral gewaschen. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 wurde das Ethylacetat abgezogen und das Rohprodukt durch Säulenchromatographie mit Hexan : Ethylacetat (10 : 1) abgetrennt.

Ausbeute: 1,6 g = 46%, Fp.: 25°C

EA: $C_{28}H_{46}O_2Cl_2$ (483,28 g/mol)

berechnet: C 69,58%, H 9,17%

50 gefunden: C 67,04%, H 9,25%

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 6,90 (s, 2H, ar-C-H); 5,15 (trip., 2H, $-CH=C$), 4,65 (s, 4H, CH_2Cl); 4,05 (m, 4H, $-O-CH_2-$), 2,2-1,00 (m, 32H, $-CH_2-$, $-CH_3$)

1.2 Synthese der 2,5-Alkoxy-substituierten 1,4-Bis(Chlormethyl)benzole

55

[0045] Die Synthese des 2-Methoxy-5-(2-ethylhexyl)-oxy-1,4-bis-(chlormethyl) benzols erfolgte analog des von B. R. Hsieh, Y. Yu, A. C. von Laeken und H. Lee in Macromolecules 30, (1997), 8094 beschriebenen Syntheseweges.

2. Synthese und Charakterisierung der Polymeren

60

[0046] Copolymer aus 25 mol% 2,5-Bis(Chlormethyl)-1,4-diallyloxybenzol und 75 mol% 2-Methoxy-5-(2-ethylhexyl)-oxy-1,4-bis(chlormethyl) benzol

(Polymer A1)

[0047] Copolymer aus 10 mol% 2,5-Bis(Chlormethyl)-1,4-diallyloxybenzol und 90 mol% 2-Methoxy-5-(2-ethylhexyl)-oxy-1,4-bis(chlornethyl) benzol

65

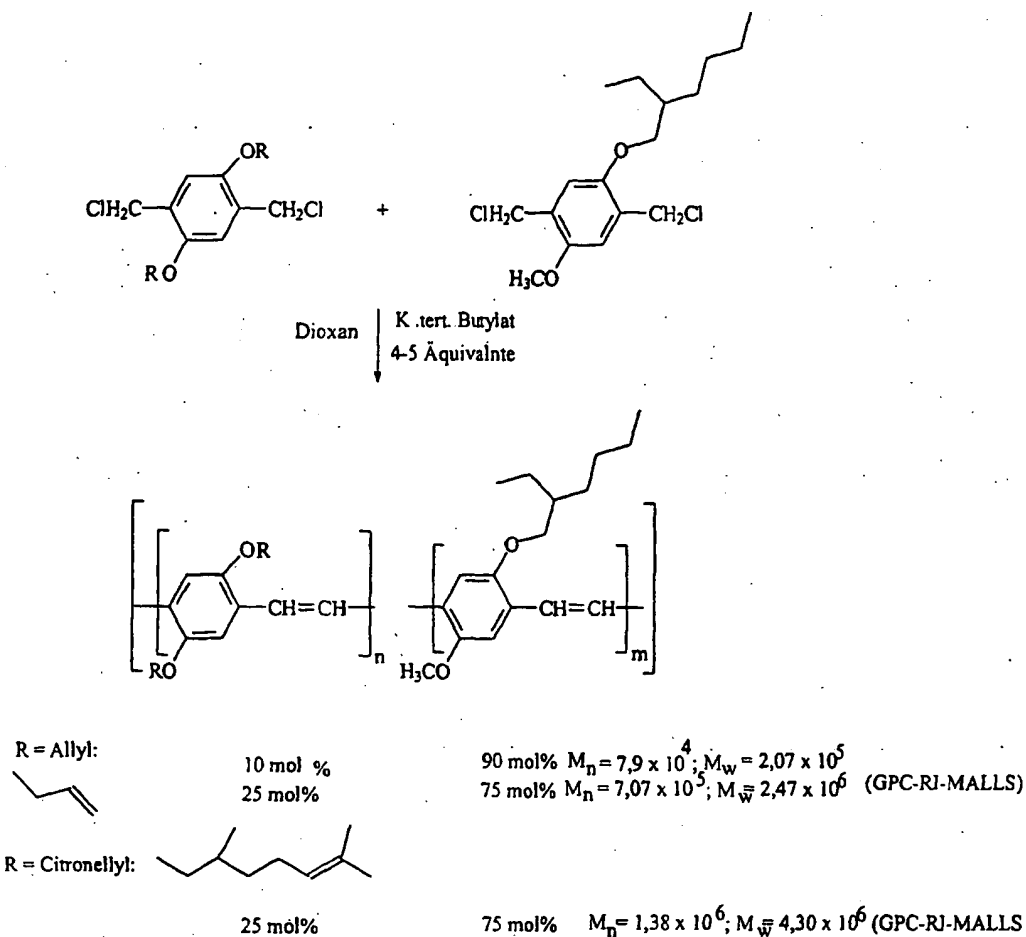
(Polymer A2)

[0048] Copolymer aus 25 mol% 2,5-Bis(Chlormethyl)-1,4-dicitronellyloxy-benzol und 75 mol% 2-Methoxy-5-(2-ethylhexyl)-oxy-1,4-bis(chlormethyl) benzol

(Polymer A3)

[0049] Vorschrift für die Polymerisationen analog der DE 197 48 814 A1 (Covion, H. Spreitzer, W. Kreuder, H. Schenk, Y. Nu)

Allgemeines Syntheschema



2.1 Herstellung von Copoly(2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-p-phenylenvinyl)en(2,5-diallyloxy-p-phenylenvinyl)en (Polymer A1, Polymer A2)

[0050] In einem ausgeheizten Sulfierkolben mit mechanischen Teflonrührer, Thermometer und Tropftrichter werden 450 ml trockenes Dioxan vorgelegt, durch 30 minütiges Durchleiten von Stickstoff entgast und dann unter Rühren auf 95°C erhitzt. Danach werden entweder 0,2 g (10 mol%, 0,7 mmol) (Polymer A2) oder 0,502 g (25 mol%, 1,75 mmol) (Polymer A1) 2,5-Bis(Chlormethyl)-1,4-diallyloxy-benzol und als andere Komponente entweder 2,09 g (90 mol%, 6,3 mmol) (Polymer A2) oder 1,75 g (75 mol%, 5,25 mmol) (Polymer A1) 2-Methoxy-5-(2-ethylhexyl)-oxy-1,4-bis(chlormethyl) benzol, gelöst in 10 ml Dioxan zugegeben. Anschließend werden zunächst 20 ml einer Lösung von 3,93 g (0,035 mol) K.tert.-Butylat in 41 ml Dioxan innerhalb von 5 Minuten zugetrichtet. Nach weiteren 5 Minuten wird der Rest an K.tert.-Butylatlösung zugegeben. Die Reaktionslösung wird weitere 2 h kräftig bei 95°C gerührt, abgekühlt auf 50°C und ein Gemisch bestehend aus 2,5 ml Dioxan und 2,5 ml konz. HCl zugesetzt und das Polymer in zirka 1,5 l Wasser ausgefällt. Das ausgefallene Polymer wird abgesaugt, mehrmals mit Wasser und anschließend mit Methanol gewaschen und getrocknet. Als Rohprodukte werden isoliert 1,64 g Polymer A1 und 1,6 g Polymer A2. Die Polymeren werden durch zweimaliges Umfällen gereinigt. Dazu werden diese in zirka 200 ml THF gelöst unter Erwärmen und in 600 ml Methanol ausgefällt. Nach Trocknen bei 50°C im Vakuum über Nacht werden noch 1,05 g (61%) Polymer A1 und 0,85 g (49%) Polymer A2 erhalten.

Polymer A1

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})$ 6,8–7,7 ppm (m, H_{arom} , H_{olefin}); 5,8–6,5 (m, $\text{CH}_2\text{-CH-}$); 4,6–5,7 (m, $=\text{CH}_2$); 3,0–4,2 (m, OCH_3 , OCH_2); 0,8–2 (m, alkyl)
GPC-RJ-MALLS $M_w = 2,47 \times 10^6$ g/mol; $M_n = 7,07 \times 10^5$ g/mol

Polymer A2

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) $\delta(\text{ppm}) = 6,8\text{--}7,7$ ppm (m, H_{arom} , H_{olefin}); 6,4–6,6 (m, $\text{CH}_2\text{-CH-}$); 4,8–5,1 (m, $=\text{CH}_2$); 3,6–4,3 (m, OCH_3 , OCH_2); 0,8–2 (m, alkyl)

5 GPC-RI-MALLS $M_w = 2,07 \times 10^5$ g/mol; $M_n = 7,90 \times 10^4$ g/mol

2.2 Herstellung von Copoly(2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-p-phenylenvinylcn)(2,5-dicitronellyloxy-p-phenylenvinylcn) Polymer A3

10 [0051] In einem ausgeheizten Sulfierkolben mit mechanischen Teflonrührer, Thermometer und Tropftrichter werden 450 ml trockenes Dioxan vorgelegt, durch 30 minütiges Durchleiten von Stickstoff entgast und dann unter Rühren auf 95°C erhitzt. Danach werden 0,8 g (30 mol%, 1,65 mmol) 2,5-Bis(Chlormethyl)-1,4-dicitronellyloxy-benzol und als andere Komponente 1,12 g (70 mol%, 3,36 mmol) 2-Methoxy-5-(2-ethylhexyl)-oxy-1,4-bis(chlormethyl) benzol, gelöst in 10 ml Dioxan, zugegeben. Anschließend werden zunächst 12 ml einer Lösung von 2,81 g (0,025 mol) K.tert.-Butylat, 15 gelöst in 25 ml Dioxan, innerhalb von 5 Minuten zugetroffen. Nach weiteren 5 Minuten wurde der Rest an K.tert.-Butylatlösung zugegeben. Die Reaktionslösung wird weitere 2 h kräftig bei 95°C gerührt, abgekühlt auf 50°C und ein Gemisch bestehend aus 2 ml Dioxan und 2 ml Essigsäure zugesetzt und das Polymer in zirka 1,5 l Wasser ausgefällt. Das ausgefallene Polymer wird abgesaugt, mehrmals mit Wasser und anschließend mit Methanol gewaschen und getrocknet. Als Rohprodukt werden 0,91 g (Polymer A3) isoliert. Das Polymer wird durch zweimaliges Umfällen gereinigt. Dazu 20 wird dieses unter Erwärmen in zirka 200 ml THF gelöst und in 600 ml Methanol ausgefällt. Nach Trocknen bei 50°C im Vakuum über Nacht werden noch 0,45 g (30%) Polymer A3 erhalten.

Polymer A3

25 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) $\delta(\text{ppm}) = 6,6\text{--}7,9$ ppm (m, H_{arom} , H_{olefin}); 5,0–5,3 (s, $\text{CH}=\text{C}$ -Kette); 4,6–5,7 (m, $=\text{CH}_2$); 3,6–4,4 (m, OCH_3 , OCH_2); 0,8–2,2 (m, alkyl)

GPC-RI-MALLS $M_w = 4,30 \times 10^6$ g/mol; $M_n = 1,38 \times 10^6$ g/mol

3. Herstellung und Charakterisierung von PLEDs

30 [0052] Die Herstellung von den PLEDs erfolgt nach dem im folgenden skizzierten allgemeinen Verfahren. Dieses muß natürlich im Einzelfall auf die jeweiligen Gegebenheiten (z. B. Polymerviskosität, optimale Schichtdicke des Polymers im Device u. ä.) angepaßt werden. Die im nachfolgenden beschriebenen PLEDs sind jeweils Doppelschichtsysteme, d. h. Substrat/TTO/Polymer A1–A3 mit einem anschließenden Vernetzungsschritt/Polymer PODX (Elektronenleiter u. blauer Emitter)/Kathode.

35 [0053] Von dem jeweiligen Polymer A1–A3 wird in der Regel eine Lösung mit einer Konzentration von 3–25 mg/ml in beispielsweise Toluol, Chloroform, Chlorbenzol, Xylol bei Raumtemperatur bereitet. Zur Herstellung des Elektrolumineszenzdevices 1 wird das Polymer A1 in Toluol gelöst und Lösungen im Konzentrationsbereich von 0,25% bis 1% hergestellt. Der bevorzugte Bereich liegt dabei zwischen 0,5% und 0,75%. Je nach Polymer kann es auch von Vorteil sein, 40 die Lösungen für einige Zeit bei 50–70°C zu rühren oder im Ultraschallbad zu behandeln.

[0054] Vor dem spin-coating der Polymerlösungen auf mit einer ITO beschichteten Glassubstraten (Balzers) von ca. 25 cm² wird eine polymere Zwischenschicht (BAYTRON®, Bayer AG) zur Anpassung der Injektionsbarrieren aufgebracht.

45 [0055] Die Polymerlösungen werden durch ein 1 µm-Spritzenfilter vor dem spin-coating gereinigt. Zunächst wird eine rot-orange emittierende polymere Schicht (A1–A3) mit einer Dicke von 110 nm aufgebracht. Die Schichtdicken können mit Hilfe der spin-coating Parameter zwischen 30–200 nm variiert werden.

[0056] Die anschließende Vernetzung der Schichten erfolgt dann entweder thermisch (im Temperaturbereich zwischen 180–220°C) oder durch eine Plasmabehandlung oder auch mittels UV-Strahlung (100–300 nm).

[0057] Danach kann problemlos die zweite polymere Schicht (PODX) durch spin-coating aufgetragen werden.

50 [0058] Nach Kontaktierung der Elektroden (ITG und Aluminium) und dem Anlegen einer negativen Spannung an die Aluminiumelektrode zeigen sich in Abhängigkeit von den unterschiedliche Elektrolumineszenzspektren.

[0059] Folgende Varianten sind in den nachfolgenden Ausführungsbeispielen zum Einsatz gekommen:

55 (i) Orange-rot emittierendes Polymermaterial A1 (Temperatur bei 220°C) mit einem blauen Emitter und Elektronenleiter (Polymer A1/PODX) (vgl. Fig. 1)

(ii) Orange-rot emittierendes Polymermaterial A2 (Wasserstoffplasma-Behandlung) mit einem blauen Emitter und Elektronenleiter (Polymer A2/PODX) (vgl. Fig. 2)

(iii) Orange-rot emittierendes Polymermaterial A3 (Temperatur bei 220°C) mit einem blauen Emitter und Elektronenleiter (Polymer A3/PODX) (vgl. Fig. 3)

60 Helligkeit in Abhängigkeit von der angelegten Spannung einer Doppelschichtanordnung mit dem Polymer A3

[0060] Die Fig. 1 bis 3 zeigen Elektrolumineszenzspektren der Doppelschichtanordnungen mit den Polymeren A1, A2 und A3.

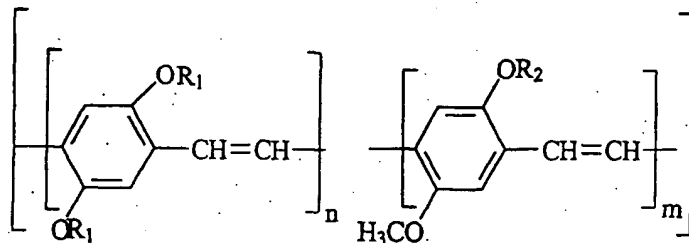
[0061] Die Fig. 2 zeigt weiterhin die Photolumineszenz-Intensität.

65 [0062] Die beschriebenen PLEDs sind jeweils Doppelschichtsysteme, die eine weiße Emission zeigen, welche an der Breitbandigkeit der Elektrolumineszenzspektren zu erkennen ist. Die Einsatzspannungen liegen in Abhängigkeit von den Polymerschichtdicken zwischen 2,5–9 V, die Helligkeiten betragen 400 cd/m² bei 7 V.

1. Polymere lichtemittierende Diode (PLED), umfassend
- (i) eine transparente Elektrode als Anode,
 - (ii) eine Metallelektrode als Kathode,
 - (iii) ein organisches lichtemittierendes Zweischichtsystem und gegebenenfalls
 - (iv) mindestens eine Lochtransportschicht,

wobei das organische lichtemittierende Zweischichtsystem (iii) aus einer Schicht eines rot emittierenden polymeren Materials und einer Schicht eines blau emittierenden elektronentransportierenden polymeren Materials besteht, mit der Maßgabe, daß sich die Schicht des rot emittierenden Materials auf der transparenten Anode oder einer der gegebenenfalls vorhandenen Lochtransportschichten befindet.

2. Polymere lichtemittierende Diode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht des rot emittierenden polymeren Materials aus einem organo-löslichen alkoxysubstituierten Copolymeren auf Poly(phenylenvinyl)-Basis der allgemeinen Formel 1



Formel 1

hergestellt worden ist, worin m für 50-97 mol% und n für 50-3 mol% stehen und R₁ für eine Alkylgruppe mit 3-20 Kohlenstoffatomen steht, die gegebenenfalls 1 bis 3 Doppelbindungen enthält und/oder endständige Si-Gruppen der Formel -Si(OR₁)₃ aufweist, worin R₁' eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeutet, und R₂ für eine Alkylgruppe mit 6-20 Kohlenstoffatomen steht.

3. Polymere lichtemittierende Diode nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß R₁ für Allyl, Citronellyl oder Geranoyl steht.

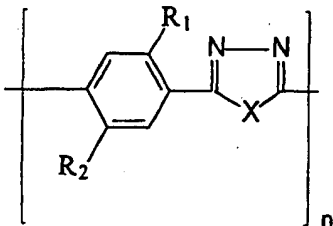
4. Polymere lichtemittierende Diode nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht des rot emittierenden polymeren Materials aus den organo-löslichen alkoxysubstituierten CO-Polymeren gemäß Formel 1 durch Tempern, Plasmabehandlung oder UV-Bestrahlung hergestellt worden ist.

5. Polymere lichtemittierende Diode nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht des rot emittierenden polymeren Materials eine Dicke von 50 bis 200 nm aufweist.

6. Polymere lichtemittierende Diode nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht des rot emittierenden polymeren Materials aus dem organo-löslichen alkoxysubstituierten Copolymeren der Formel 1 hergestellt worden ist durch Aufbringen des Polymeren mittels Spin-coating oder cast-on-Techniken auf ein festes Substrat 1 oder flexible leitfähige Trägermaterialien und anschließende Vernetzung des Polymeren.

7. Polymere lichtemittierende Diode nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat Indium-Zinnoxid (ITO) auf Glas ist, das mit einem leitfähigen Polymeren zur Erzeugung einer löcherinjizierenden Schicht beschichtet worden ist.

8. Polymere lichtemittierende Diode nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht eines blau emittierenden elektronentransportierenden polymeren Materials aus Polymeren der allgemeinen Formel 2 hergestellt worden ist:



Formel 2

worin n für eine ganze Zahl von 1 bis 1000 steht und R₁ und R₂ gleich oder unterschiedlich sein können und jeweils für eine C₁-C₁₈-Alkyl-, C₁-C₁₈-Alkoxy-, Phenyl-, Phenoxy- oder Phenylthio-Gruppierung stehen und X für S, O oder N-Phenyl steht.

9. Polymere lichtemittierende Diode nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht des blau emittie-

renden elektronentransportierenden polymeren Materials durch Aufbringen des Polymers gemäß Formel 2 mittels Spin-coating oder cast-on-Techniken in einer Dicke von 20 bis 200 nm auf das mit der Schicht des rot emittierenden polymeren Materials beschichtete Substrat in einer Schichtdicke von 20 bis 200 nm und anschließender Temperung zur Verdampfung des Lösungsmittels hergestellt worden ist.

10. Verfahren zur Herstellung einer polymeren lichtemittierenden Diode nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die folgenden Stufen:

(a) Aufbringen einer Lösung eines rot emittierenden Polymeren auf eine transparente Anode mittels Spin-coating oder cast-on-Techniken in einer Dicke von 30 bis 200 nm,

(b) Vernetzen der Polymerschicht mittels Temperaturbehandlung bei 180 bis 220°C oder Plasmabehandlung oder Bestrahlung mit UV-Licht mit einer Wellenlänge von 100 bis 300 nm,

(c) Auftragen einer Lösung eines blau emittierenden Polymeren auf die gemäß Stufe (b) erhaltene Schicht durch Spin-coating oder cast-on-Techniken und anschließende Temperung zur Verdampfung des Lösungsmittels und

(d) Aufbringen einer Metallelektrode auf das gemäß Stufen (b) und (c) erhaltene Zweischichtsystem.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerlösung eine Konzentration von 0,25 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 0,75 Gew.-%, aufweist.

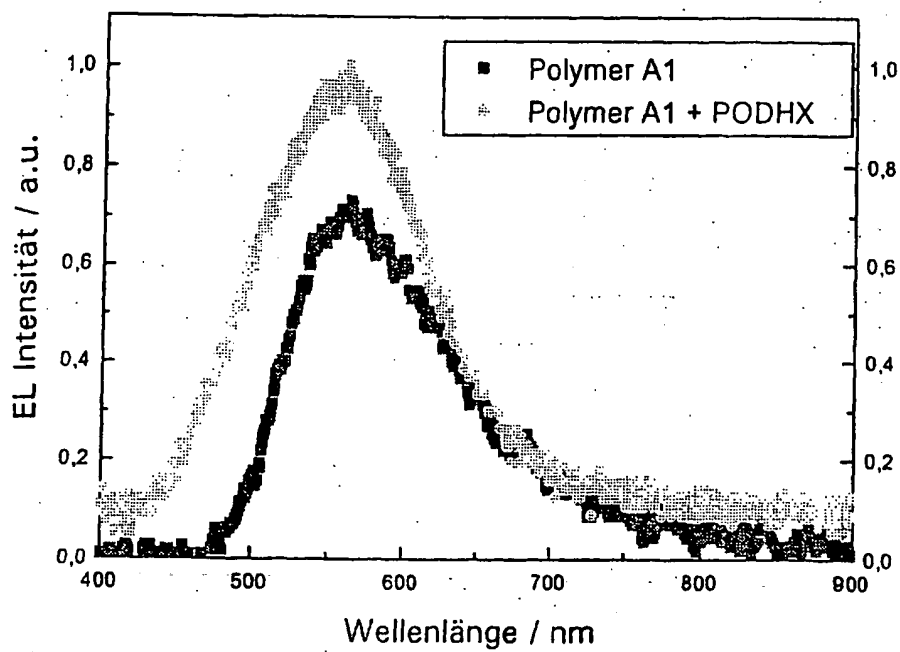
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerlösung vor ihrer Verwendung im Ultraschallbad behandelt oder bei einer Temperatur von 50 bis 70°C gerührt worden ist.

13. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß vor dem Aufbringen der Polymerlösung auf das Substrat dieses mit einer polymeren Zwischenschicht zur Anpassung der Injektionsbarrieren versehen worden ist.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

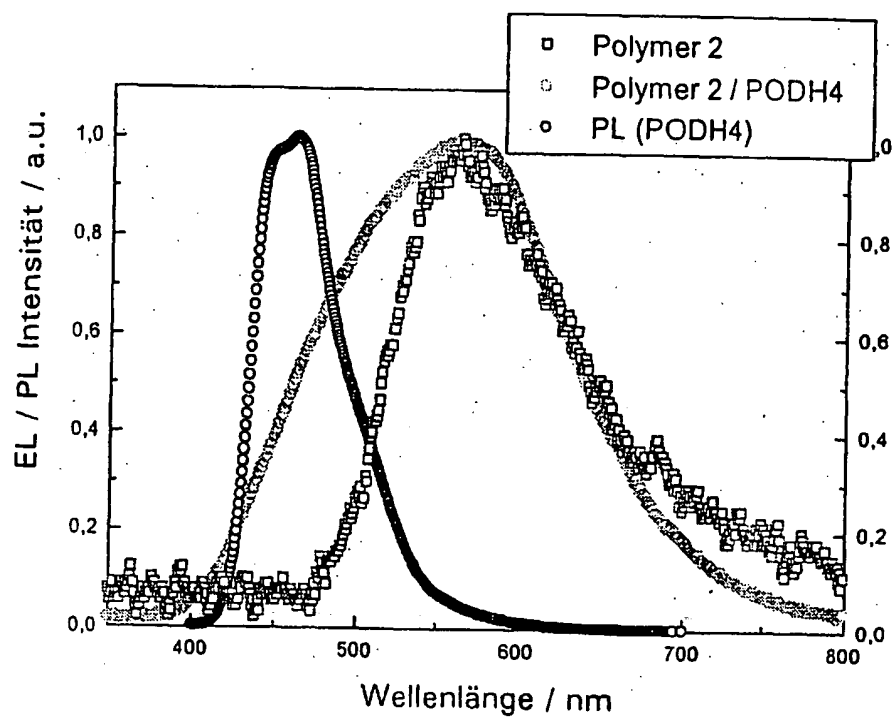
- Leerseite -

Figur 1



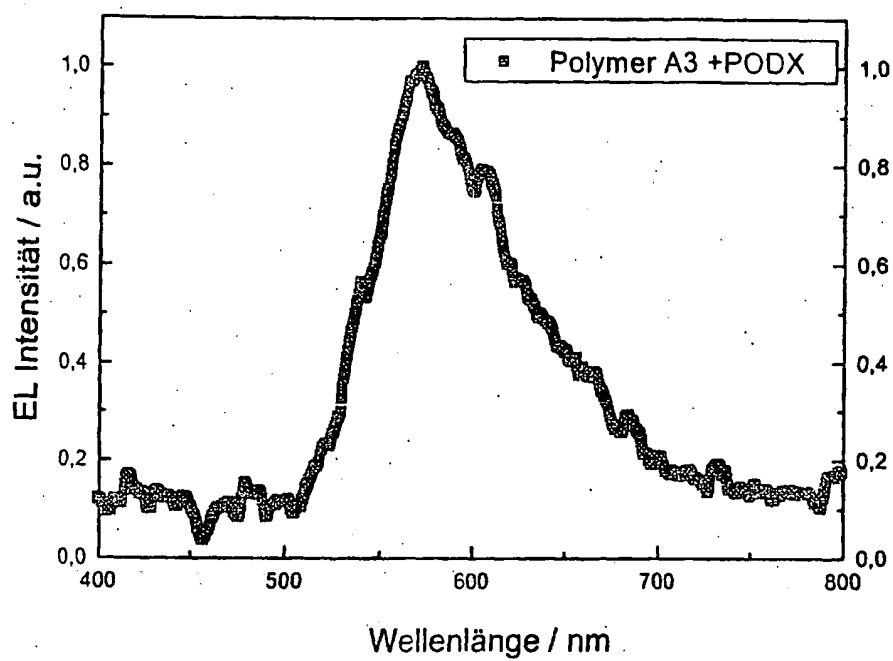
Elektrolumineszenzspektren der Doppelschichtanordnung
mit dem Polymer A1

Figur 2



Elektrolumineszenzspektren der Doppelschichtanordnung
mit dem Polymer A2

Figur 3



Elektrolumineszenzspektren der Doppelschichtanordnung
mit dem Polymer A3